

C7

Polymer electrolyte composition useful for making fuel cell membranes comprises an aromatic polymer phosphonic acid derivative and a phosphoric acid derivative and/or a polymer electrolyte

Publication number: FR2834716 (A1)

Publication date: 2003-07-18

Inventor(s): SASAKI SHIGERU; YASHIRO ARIHIRO; HIDAKA YASUAKI; TANIGUCHI YAKUMI +

Applicant(s): SUMITOMO CHEMICAL CO [JP] +

Classification:

- **international:** C08G65/48; C08G75/23; C08J5/22;
C08K5/521; H01M8/10; C08G65/00;
C08G75/00; C08J5/20; C08K5/00;
H01M8/10; (IPC1-7): C08J5/22;
C08K5/521; C08L71/12; H01M8/10

- **European:** C08G65/48; C08G75/23; C08J5/22B2D;
H01M8/10E2; C08K5/521; Y02E60/52B

Also published as:

FR2834716 (B1)

US2003166824 (A1)

US6828407 (B2)

GB2386375 (A)

GB2386375 (B)

[more >>](#)

Cited documents:

US3748306 (A)

EP0932213 (A1)

XP001096870 (A)

XP000575506 (A)

Application number: FR20030000385 20030115

Priority number(s): JP20020005797 20020115;
JP20020005796 20020115

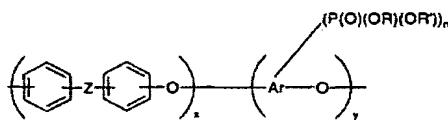
Abstract of FR 2834716 (A1)

Polymer electrolyte composition comprises:

(a) an aromatic polymer phosphonic acid derivative (I); and (b) a phosphoric acid derivative and/or a polymer electrolyte.

Polymer electrolyte composition comprises:

(a) an aromatic polymer phosphonic acid derivative of formula (I); and (b) a phosphoric acid derivative and/or a polymer electrolyte. Z = SO₂ or CO; x, y = 0.01-0.99, provided that x+y = 1; Ar = 4-18C divalent aromatic group optionally containing a heteroatom and one or more substituents; n = 8 or less; and R, R' = H or alkyl. Independent claims are also included for the following: (1) a polymer electrolyte membrane produced using the above composition; (2) a composite membrane comprising the above composition and a substrate; and (3) a fuel cell produced using a composition or membrane as above.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 834 716
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) N° d'enregistrement national : 03 00385

(51) Int Cl⁷ : C 08 L 71/12, C 08 K 5/521, C 08 J 5/22, H 01 M 8/10

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 15.01.03.
(30) Priorité : 15.01.02 JP 02005797; 15.01.02 JP 02005796.

(71) Demandeur(s) : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED — JP.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.07.03 Bulletin 03/29.
(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.
(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : SASAKI SHIGERU, YASHIRO ARIHIRO, HIDAKA YASUAKI et TANIGUCHI YAKUMI.

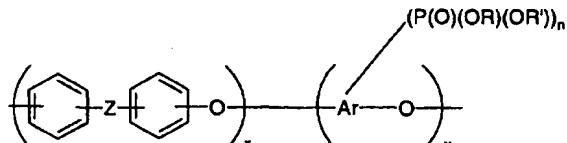
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

(54) COMPOSITION D'ELECTROLYTE POLYMERÉ, MEMBRANE ET MEMBRANE COMPOSITE LA CONTENANT ET PILE A COMBUSTIBLE L'UTILISANT.

(57) L'invention concerne une composition d'électrolyte polymère contenant un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1):

membrane de composition d'électrolyte polymère et une membrane composite polymère contenant ladite composition et une pile à combustible qui est préparée au moyen de ladite composition.



où -Z- représente -SO₂- ou -CO-, x et y représentent chacun 0, 01 à 0, 99 à condition que la somme de x et y soit 1, -Ar- représente un groupe aromatique divalent de 4 à 18 atomes de carbone qui peut contenir un hétéroatome et un ou plusieurs substituants, n représente le nombre moyen de substituants par unité structurale d'entités polymères contenant le groupe aromatique et est un nombre positif de 8 ou moins, et R et R' représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et au moins une substance choisie dans le groupe consistant en un dérivé de l'acide phosphorique et un électrolyte polymère, une

FR 2 834 716 - A1



La présente invention concerne une composition d'électrolyte polymère, une membrane préparée au moyen de cette composition, une membrane composite polymère qui comprend cette composition et une pile à combustible préparée au moyen de cette composition d'électrolyte polymère.

Les piles à combustible sont des appareils de conversion d'énergie propres à haut rendement. Parmi elles, les piles à combustible de type polymère solide qui utilisent comme électrolyte une membrane d'électrolyte polymère ayant une conduction protonique ont une structure compacte, présentent un haut rendement et peuvent être utilisées dans un système simple si bien qu'elles sont envisagées comme sources d'électricité pour les véhicules.

Un électrolyte polymère solide est utilisé pour les piles à combustible de type à polymère solide. Un électrolyte polymère solide est un matériau polymère solide comportant des groupes à conduction protonique, comme des groupes acide sulfonique et des groupes acide carboxylique, dans la chaîne polymère. Un tel électrolyte polymère solide est utilisé non seulement dans les diaphragmes de piles mais aussi dans l'électrodialyse et la dialyse par diffusion.

Dans une pile à combustible de type à polymère solide il est prévu deux électrodes de part et d'autre d'une membrane d'électrolyte polymère solide, et on obtient une force électromotrice en mettant en contact avec l'anode un gaz combustible comme l'hydrogène pur ou l'hydrogène de reformage et avec la cathode un comburant comme l'oxygène ou l'air.

On sait que, dans une telle pile à combustible à polymère solide, il se forme un peroxyde dans la couche catalytique formée à l'interface de la membrane d'électrolyte polymère solide et des électrodes et que ce peroxyde produit des radicaux peroxydes qui détériorent l'électrolyte polymère en diffusant.

Pour conférer une résistance aux radicaux, on a proposé d'ajouter à l'électrolyte polymère un composé polymère du phosphore comprenant un polymère aromatique comme le poly(oxyde de phénylène) dans lequel est introduit un groupe acide méthylènephosphonique, c'est-à-dire un composé polymère du phosphore dans lequel un groupe acide

phosphonique est lié à un cycle aromatique par un groupe méthylène (voir par exemple JP-A-2000-11756).

- En outre, comme électrolyte polymère solide ayant une conduction protonique stable même à des températures supérieures à 5 100°C on a proposé des compositions d'électrolyte polymère comprenant un dérivé de l'acide phosphorique et un composé polymère du phosphore comprenant un polymère aromatique comme un poly(oxyde de phényle) dans lequel un groupe acide méthylènephosphonique est introduit, c'est-à-dire un composé polymère du phosphore dans lequel un 10 groupe acide phosphonique est lié à un cycle aromatique par un groupe méthylène (voir par exemple JP-A-11-503 262).

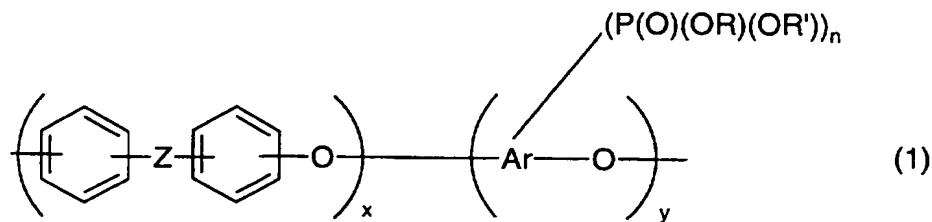
Cependant, il est souhaitable de disposer de compositions d'électrolyte polymère présentant une meilleure résistance aux radicaux et une meilleure conduction protonique.

- 15 La présente invention a pour but de fournir une composition d'électrolyte polymère ayant une excellente résistance aux radicaux et une excellente conduction protonique, ainsi qu'une membrane de composition d'électrolyte polymère, une membrane composite polymère et une pile à combustible utilisant cette composition d'électrolyte polymère.

- 20 On a constaté qu'une composition d'électrolyte polymère comprenant un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique dans lequel un groupe acide phosphonique est lié directement à un cycle aromatique, et au moins une substance choisie dans le groupe consistant en un dérivé de l'acide phosphorique et un électrolyte polymère a une 25 excellente résistance aux radicaux et une excellente conduction protonique.

Ainsi, la présente invention fournit une composition d'électrolyte polymère contenant un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) :

30



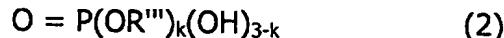
où -Z- représente $-SO_2-$ ou $-CO-$, x et y représentent chacun 0,01 à 0,99 à condition que la somme de x et y soit 1, -Ar- représente un groupe aromatique divalent de 4 à 18 atomes de carbone qui peut contenir un hétéroatome et un ou plusieurs substituants, n représente le nombre moyen de substituants par unité structurale d'entités polymères contenant le groupe aromatique et est un nombre positif de 8 ou moins, et R et R' représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et au moins une substance choisie dans le groupe consistant en un dérivé de l'acide phosphorique et un électrolyte polymère.

De préférence, la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention comprend le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique et un électrolyte polymère qui a de préférence une conductivité protonique d'au moins 1×10^{-4} S/cm.

Cette composition d'électrolyte polymère présente de bonnes propriétés filmogènes ainsi qu'une excellente résistance aux radicaux et, en outre, elle peut être mise sous forme d'une membrane composite avec une membrane formant substrat poreuse.

Par ailleurs, la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention peut comprendre le dérivé de l'acide phosphonique polymère aromatique et un dérivé de l'acide phosphorique. Cette composition d'électrolyte polymère peut être un électrolyte polymère solide qui présente une conductivité protonique même à des températures élevées de 100°C ou plus. Une telle composition d'électrolyte polymère solide contenant un dérivé de l'acide phosphorique en une quantité d'au moins 2 équivalents par rapport au nombre d'atomes de phosphore du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique présente en outre une conductivité protonique excellente et stable. De préférence, le dérivé de l'acide phosphorique est représenté par la formule (2) suivante :

30



où R'' représente un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle, k représente 0 à 2 et quand k est 2, les deux R'' peuvent être identiques ou différents, et k est de préférence 0. Cette composition d'électrolyte polymère présente de bonnes propriétés filmogènes ainsi

qu'une excellente conductivité protonique et, en outre, elle peut être mise sous forme d'une membrane composite avec une membrane formant substrat poreuse.

Le groupe -Ar- de la formule (1) ci-dessus peut être un groupe hydrocarboné divalent comme o-phénylène, m-phénylène, p-phénylène, naphtalène-1,4-diyle, naphtalène-1,5-diyle, naphtalène-2,6-diyle, naphtalène-2,3-diyle, biphenyl-4,4'-diyle, biphenyl-3,3'-diyle, p-terphényle-4,4"-diyle, 2,2-diphénylpropane-4',4"-diyle, fluorène-2,7-diyle et fluorène-3,6-diyle, ou un groupe divalent contenant un hétéroatome comme carbazole-2,7-diyle, carbazole-3,6-diyle, thiophène-2,5-diyle, dibenzothiophène-2,7-diyle, furane-2,5-diyle, dibenzofurane-2,7-diyle, dibenzofurane-3,6-diyle, diphenylamine-4,4'-diyle et diphenyléther-4,4'-diyle.

Ces groupes peuvent avoir un ou plusieurs substituants qui peuvent être des groupes alkyle linéaires ou ramifiés éventuellement substitués par un ou des groupes hydroxyle ou un ou des atomes d'halogène, comme méthyle, éthyle, 2-propyle, t-butyle, hydroxyméthyle et trifluorométhyle, des groupes alcoxy linéaires ou ramifiés qui peuvent être substitués par un ou des atomes d'halogène comme méthoxy, éthoxy et trifluorométhoxy, des groupes phényle qui peuvent être substitués par un ou des groupes alkyle, alcoxy, phényle, phenoxy, un ou des atomes d'halogène ou un ou des groupes acide sulfonique, comme phényle, méthylphényle, méthoxyphényle, biphenyl, phenoxyphényle, chlorophényle et sulfophényle, des groupes phenoxy qui peuvent être substitués par un ou des groupes alkyle, alcoxy ou acide sulfonique comme phenoxy, méthylphenoxy, méthoxyphényle et sulfophenoxy, des groupes alkyloxycarbonyle comme éthoxycarbonyle, des groupes alkylcarbonyloxy comme éthylcarbonyloxy, des groupes aminocarboxyle ou N-alkylaminocarboxyle, des groupes amino dans lesquels l'atome d'azote peut être substitué par un ou des groupes alkyle, comme amino et diméthylamino, des atomes d'halogène comme le fluor, le chlore, le brome et l'iode, un groupe uréido, un groupe acylamino, un groupe carboxyle, un groupe hydroxyle, un groupe cyano, un groupe acide sulfonique ou un groupe aminosulfonyle.

De préférence, le groupe -Ar- est un groupe phénylène qui peut être substitué, comme o-phénylène (1,2-phénylène), m-phénylène (1,3-

phénylène), p-phénylène (1,4-phénylène), 3-méthyl-1,2-phénylène, 3-éthyl-1,2-phénylène, 3-méthoxy-1,2-phénylène, 3-éthoxy-1,2-phénylène, 3-bromo-1,2-phénylène, 3-chloro-1,2-phénylène, 3,6-diméthyl-1,2-phénylène, 4,5-dibromo-1,2-phénylène, 2-méthyl-1,3-phénylène, 2-éthyl-1,3-phénylène, 2-méthoxy-1,3-phénylène, 2-éthoxy-1,3-phénylène, 2-bromo-1,3-phénylène, 2-chloro-1,3-phénylène, 5-méthyl-1,3-phénylène, 5-bromo-1,3-phénylène, 2-méthyl-1,4-phénylène, 2-éthyl-1,4-phénylène, 2-méthoxy-1,4-phénylène, 2-éthoxy-1,4-phénylène, 2-bromo-1,4-phénylène, 2-chloro-1,4-phénylène, 2,6-diméthyl-1,4-phénylène, 2,6-dibromo-1,4-phénylène, 2-phényl-1,4-phénylène et 2,3-diphényl-1,4-phénylène ; un groupe biphenylenediyde qui peut être substitué, comme biphenyle-4,4'-diyde, biphenyle-3,3'-diyde, 3,3'-diphénylbiphenyle-4,4'-diyde, 3,3'-bis-phénoxybiphenyle-4,4'-diyde, 3,3'-dichlorobiphenyle-4,4'-diyde, 3,3'-di-bromobiphenyle-4,4'-diyde, 2,2'-dichlorobiphenyle-3,3'-diyde, 2,2'-dibromobiphenyle-3,3'-diyde, 4,4'-dichlorobiphenyle-3,3'-diyde et 4,4'-dibromo-biphenyle-3,3'-diyde ; un groupe carbazolediyde qui peut être substitué, comme carbazole-2,2'-diyde, carbazole-3,3'-diyde, N-éthylcarbazole-2,2'-diyde et N-éthylcarbazole-3,3'-diyde.

De préférence, -Ar- est un groupe phénylène qui peut être substitué ou un groupe biphenylenediyde qui peut être substitué, et de préférence encore un groupe m-phénylène, p-phénylène, biphenyle-4,4'-diyde ou biphenyle-3,3'-diyde.

Dans la formule (1) ci-dessus, x et y désignent les rapports molaires des comonomères respectifs utilisés pour la préparation du copolymère, et peuvent avoir une valeur de 0,01 à 0,99, à condition que la somme de x et y soit égale à 1. De préférence, y est 0,1 à 0,9.

R et R' représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle qui peut comporter par exemple 1 à 22 atomes de carbone comme méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, t-butyle, t-pentyle, isoocyle, t-octyle, 2-éthylhexyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, 1-méthylcyclopentyle, 1-méthylcyclohexyle, 1-méthyl-4-isopropylcyclohexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle et éicosyle, notamment. De préférence, parmi R et R' l'un au moins est un atome d'hydrogène, de préférence encore R et R' sont l'un et l'autre des atomes

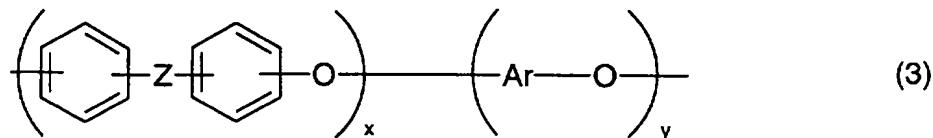
d'hydrogène. Dans ces cas, on peut être en présence de sels dont les cations comprennent par exemple des ions de métaux alcalins et des ions de métaux alcalino-terreux, de préférence du lithium, du sodium ou du potassium.

5 Les dérivés d'acide phosphonique polymère aromatique (1) peuvent être des copolymères statistiques, des copolymères alternés ou des copolymères séquencés qui peuvent être préparés selon des procédés connus.

10 Leur degré de polymérisation n'est pas limité, et il peut être d'environ 10 à 10^4 , et leur masse moléculaire est habituellement d'environ 10^3 à 10^6 . Si le degré de polymérisation est inférieur à 10, la résistance mécanique a tendance à diminuer et les propriétés filmogènes peuvent être insuffisantes. S'il dépasse 10^4 , la solubilité a tendance à diminuer, ce qui peut poser des problèmes dans la mise en œuvre et le moulage
15 comme la coulée de films.

Le procédé pour produire les dérivés d'acide phosphonique polymères aromatiques représentés par la formule (1) n'est pas limité particulièrement, et il est possible de mettre en œuvre le procédé suivant.

20 Tout d'abord, un composé polymère aromatique représenté par la formule (3) ci-dessous



où $-Z-$, x , y et -Ar- ont la signification définie ci-dessus est bromé avec un agent bromant. Un phosphite de trialkyle (P(OR)(OR')(OR'')) est mis à réagir avec le produit bromé résultant dans un solvant organique en présence d'un catalyseur du type halogénure de nickel, de sorte qu'il se forme un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) (forme diester). En outre, si nécessaire, le diester peut être hydrolysé de sorte qu'il est possible de produire un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) sous forme acide. Comme composé de formule (3) on peut utiliser par exemple un produit du commerce comme le produit de marque déposée Radel® fabriqué par la société Amoco Polymer Co., Ltd.

Habituellement, l'étape de bromation est mise en œuvre par réaction du composé polymère aromatique (3) avec un agent bromant comme le brome ou le N-bromosuccinimide dans un solvant organique qui peut être par exemple le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique ou un mélange de ces solvants.

On choisit de préférence un solvant organique dans lequel le composé polymère aromatique (3) est très soluble. Il est possible de conduire la réaction à une température allant de la température ambiante à la température de reflux du solvant mais, si nécessaire, il est possible de refroidir les réactifs à une température inférieure à la température ambiante. En outre, il est possible d'utiliser un catalyseur comme de la poudre de fer.

Il est préférable d'utiliser le N-bromosuccinimide comme agent bromant, de préférence en présence d'un acide fort comme un acide minéral tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique ou un acide organique comme l'acide trifluoroacétique. L'acide sulfurique est préféré. De préférence, la quantité de solvant organique représente 0,3 à 20 fois, de préférence encore 5 à 10 fois la quantité d'acide fort, et elle représente habituellement 5 à 50 fois, de préférence 10 à 30 fois la quantité de composé polymère aromatique. Habituellement, la quantité de N-bromosuccinimide représente 0,1 à 30 fois, de préférence 1 à 10 fois la quantité de composé polymère aromatique. Le mélange peut être réalisé dans un ordre quelconque. On peut employer un procédé qui comprend le mélange préalable de l'acide fort et du solvant organique, puis l'addition du composé polymère aromatique et du N-bromosuccinimide, mais on préfère un procédé qui comprend l'addition progressive de l'acide fort, par exemple l'acide sulfurique, à une solution ou suspension du composé polymère aromatique et de l'agent bromant dans le solvant organique.

Lorsque l'on utilise le N-bromosuccinimide, on conduit habituellement la réaction de bromation à une température de 0 à 30°C. Si la température de réaction est trop élevée, il se produit parfois une réaction de sulfonation lorsque l'on utilise de l'acide sulfurique comme acide fort.

Il est possible d'utiliser des procédés conventionnels pour recueillir et purifier le composé polymère aromatique bromé. Par exemple, il est possible de le précipiter en ajoutant un médiocre solvant et de

recueillir le produit voulu par filtration ou d'autres moyens, puis de le laver à l'eau, de le purifier par reprécipitation avec un bon solvant et un médiocre solvant, notamment.

Dans le présent contexte, un médiocre solvant est un solvant qui ne dissout pas ou qui ne dissout sensiblement pas le composé polymère et qui, quand il est utilisé comme agent précipitant, doit être mélangé avec un bon solvant. Un médiocre solvant du composé polymère aromatique bromé peut être par exemple l'acétone, le méthanol, l'eau et un mélange de ceux-ci. Quand on utilise l'eau, il est possible d'ajuster le pH au moyen d'un acide ou d'une base.

Le degré de bromation du composé polymère aromatique peut être déterminé par des moyens courants comme une mesure par RMN et l'analyse élémentaire organique.

L'étape de production d'un diester d'acide phosphonique par réaction du composé polymère aromatique bromé avec un phosphite de trialkyle est habituellement mise en œuvre dans un solvant organique en présence d'un catalyseur de type halogénure de nickel. Le solvant organique utilisé est de préférence un composé amide, par exemple le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide ou la N-méthyl-pyrrolidone. On préfère en particulier le N,N-diméthylformamide. On préfère un solvant organique dans lequel le composé polymère aromatique bromé est très soluble. Ce solvant organique est utilisé en une quantité d'environ 3 à 100 fois en masse, de préférence 4 à 20 fois en masse la quantité de composé polymère aromatique bromé.

Comme catalyseur de type halogénure de nickel, il est possible d'utiliser des composés du nickel (II), et on préfère utiliser le chlorure de nickel (II). Le catalyseur de type halogénure de nickel est utilisé en une quantité d'environ 1 à 3 mol, de préférence d'environ 1,5 à 2 mol par mole de groupes bromo du composé polymère aromatique bromé. Si la quantité est inférieure à 1 mol, la quantité de groupes bromo résiduels augmente.

Les phosphites de trialkyle ($P(OR)(OR')(OR'')$) comprennent par exemple ceux qui ont 1 à 22 atomes de carbone dans l'entité alkyle de R, R' et R''. Parmi ceux-ci, on préfère ceux dont l'entité alkyle est constituée par des groupes alkyle linéaires ou ramifiés de 4 atomes de carbone ou moins qui peuvent être identiques ou différents. On préfère encore les phosphites de trialkyle tels que le phosphite de triméthyle et le phosphite

de triéthyle. Le phosphite de trialkyle est utilisé en une quantité généralement d'environ 1,2 à 2 mol par mole de catalyseur de type halogénure de nickel, et d'environ 1,2 à 5 mol par mole de groupes bromo du composé polymère aromatique bromé.

5 Habituellement la réaction de cette étape est conduite par addition du composé polymère aromatique bromé et du catalyseur de type halogénure de nickel au solvant organique et par agitation du mélange à chaud jusqu'à ce que le mélange réactionnel vire au bleu, puis addition du phosphite de trialkyle au mélange réactionnel. De préférence, 10 la température de réaction avec le phosphite de trialkyle est d'au moins 90°C et de préférence encore la réaction est conduite à reflux quand le N,N-diméthylformamide est utilisé comme solvant organique. Lorsque l'on emploie ces conditions, il est possible d'améliorer la conversion du groupe bromo en diester d'acide phosphonique.

15 La durée de réaction dépend du type du composé polymère aromatique bromé, du solvant, de la température, et cette durée peut être par exemple d'environ 1 à 24 h quand la réaction est conduite à reflux avec le N,N-diméthylformamide comme solvant.

20 Quand un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) (forme diester) est recueilli à partir du mélange réactionnel et est purifié, il est possible d'utiliser un procédé conventionnel. Par exemple, le diester d'acide phosphonique peut être précipité par addition d'un médiocre solvant et le produit souhaité peut être recueilli par filtration, après quoi il peut être lavé à l'eau et purifié par reprécipitation 25 avec un bon solvant et un médiocre solvant.

L'hydrolyse du diester d'acide phosphonique pour produire un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) sous forme acide peut être conduite après isolement du diester d'acide phosphonique à 30 partir du mélange réactionnel ou par addition successive d'un agent hydrolysant au mélange réactionnel. L'hydrolyse peut être réalisée par différents procédés connus.

Par exemple, il est possible d'employer un procédé (1) consistant à mélanger une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou 35 d'hydroxyde de potassium avec un diester d'acide phosphonique dissous ou dissous partiellement dans un solvant amide ou un solvant éther, et à chauffer le mélange, un procédé (2) consistant à faire réagir un diester

d'acide phosphonique avec un halogénure de trialkylsilyle comme l'iодure de triméthylsilyle puis à ajouter de l'eau pour réaliser l'hydrolyse (*Tetrahedron Lett.* N°2, 1977, 155-158, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, 870-871), et un procédé (3) consistant à réaliser l'hydrolyse au moyen
5 d'une solution aqueuse d'un acide. Dans le procédé (1), on obtient principalement un monohydrolysat du diester (un monoester d'acide phosphonique dans le cas où R" est un groupe alkyle) et dans les procédés (2) et (3) on obtient principalement un acide phosphonique (dans le cas où R" est l'hydrogène).

10 Le procédé d'hydrolyse (1) peut être par exemple un procédé consistant à mélanger une solution aqueuse contenant un alcali en une quantité de 1 mol ou plus, habituellement en excès important, avec une solution obtenue en dissolvant ou dissolvant partiellement le diester d'acide phosphonique dans un solvant amide ou un solvant éther de
15 manière que le diester d'acide phosphonique soit au moins partiellement dissous, et à réaliser l'hydrolyse à la température de reflux du mélange.

Le procédé d'hydrolyse (2) peut être par exemple un procédé consistant à refroidir une solution obtenue en dissolvant ou en dissolvant partiellement le diester d'acide phosphonique dans un solvant amide ou un solvant éther à une température d'environ -50°C à la température ambiante, à ajouter à la solution un halogénure de trialkylsilyle en une quantité d'environ 2 à 10 mol et à maintenir ensuite le mélange à une température d'environ 0 à 100°C, puis à ajouter de l'eau et à maintenir à
20 0 à 100°C. Bien entendu, ce procédé peut être un procédé dans lequel l'halogénure de trialkylsilyle est mis à réagir en une fois et le produit
25 réactionnel est isolé, puis hydrolysé dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'un solvant organique.

Le procédé d'hydrolyse (3) peut être par exemple un procédé consistant à agiter, à une température allant de la température ambiante à la température de reflux, de préférence à une température de 80°C à la température de reflux, une solution ou suspension obtenue par dissolution ou mise en suspension du diester d'acide phosphonique dans un solvant contenant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le solvant contenant la solution aqueuse d'acide chlorhydrique peut être une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 à 35 % ou un mélange de solvants comprenant la solution aqueuse et d'autres solvants qui peuvent être des
30
35

alcools, des cétones ou des solvants aprotiques comme le diméthylsulfoxyde et le N,N-diméthylformamide.

Le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) résultant (sous forme de monoester ou d'acide) peut être recueilli à partir du mélange réactionnel par un procédé conventionnel. Par exemple, le produit souhaité peut être recueilli par précipitation de l'acide phosphonique (1) par addition d'un médiocre solvant puis filtration du produit. En outre, si nécessaire, il est possible de réaliser une purification par un procédé de purification conventionnel comme le lavage à l'eau ou une purification par reprécipitation avec un bon solvant et un médiocre solvant.

Le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) ainsi obtenu peut être sous forme de sel ou de sel partiel et, dans ce cas, les cations peuvent être par exemple des ions de métaux alcalins et des ions de métaux alcalino-terreux, de préférence le lithium, le sodium et le potassium.

La composition d'électrolyte polymère selon la présente invention comprend un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) ci-dessus et au moins une substance choisie dans le groupe consistant en un dérivé d'acide phosphorique et un électrolyte polymère, et elle comprend de préférence un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) ci-dessus et un dérivé d'acide phosphorique ou un électrolyte polymère.

L'électrolyte polymère peut être un composé polymère ayant des groupes à conductivité protonique comme des groupes acide sulfonique et des groupes acide carboxylique dans la chaîne polymère. Habituellement, la conductivité protonique de l'électrolyte polymère est d'au moins 1×10^{-4} S/cm, de préférence d'environ 1×10^{-3} à environ 1 S/cm.

L'électrolyte polymère peut être par exemple (A) un électrolyte polymère comprenant un polymère dans lequel la chaîne principale comprend un hydrocarbure aliphatique et où des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits, un électrolyte polymère (B) comprenant un polymère dans lequel la chaîne principale comprend un hydrocarbure aliphatique où une partie des atomes d'hydrogène sont remplacés par le fluor et des groupes acide sulfonique

et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits, un électrolyte polymère (C) comprenant un polymère dans lequel la chaîne principale comporte un cycle aromatique et où des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits, un électrolyte polymère (D) comprenant un polymère dans lequel la chaîne principale ne contient sensiblement pas d'atomes de carbone comme le polysiloxane et le polyphosphazène et où des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits, un électrolyte polymère (E) comprenant un copolymère qui comprend deux ou plusieurs unités répétées choisies parmi les unités répétées constituant le polymère dans (A) à (D) avant l'introduction des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique, et où des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits, ou un électrolyte polymère (F) qui contient des atomes d'azote dans la chaîne principale ou dans les chaînes latérales et où un composé acide comme l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique est introduit par liaison ionique.

L'électrolyte polymère (A) peut être par exemple le poly(acide vinylsulfonique), le poly(acide styrènesulfonique) ou le poly(acide (α -méthylstyrène)sulfonique).

L'électrolyte (B) peut être par exemple un copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène à greffage de polystyrène sous forme acide (ETFE, voir par exemple JP-A-9-102322) comprenant une chaîne principale préparée par copolymérisation d'un monomère vinylique de type fluorocarboné et d'un monomère vinylique hydrocarboné et une chaîne latérale hydrocarbonée ayant des groupes acide sulfonique, une membrane ETFE à greffage de poly(trifluorostyrène) sous forme acide sulfonique qui est une membrane d'électrolyte polymère solide préparée par polymérisation par greffage d' α,β,β -trifluorostyrène sur une membrane préparée par copolymérisation d'un monomère vinylique de type fluorocarboné avec un monomère vinylique de type hydrocarboné et introduction d'un acide sulfonique (voir par exemple les brevets US N°4 012 303 et 4 605 685).

L'électrolyte polymère (C) peut être un électrolyte polymère dans lequel la chaîne principale est interrompue par un hétéroatome comme un atome d'oxygène, par exemple un homopolymère comme une polyéthercétone, une polysulfone, une polyéthersulfone, un poly(oxyde d'arylène), un polyimide, un poly((4-phénoxybenzoyl)-1,4-phénylène), un

poly(sulfure de phénylène) et un polyphénylquinoxalène où des groupes acide sulfonique sont introduits, un polybenzimidazole sulfoarylé, un polybenzimidazole sulfoalkylé, un polybenzimidazole phosphoalkylé (voir par exemple JP-A-9 110 982), ou un poly(oxyde de phénylène) phosphoné (voir par exemple J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974)).

L'électrolyte polymère (D) peut être par exemple un polyphosphazène dans lequel des groupes acide sulfonique sont introduits, ou un polysiloxane comportant des groupes acide phosphonique, comme ceux décrits dans Polymer Prep., 41, N°1, 70(2000).

10 L'électrolyte (E) peut être un copolymère statistique dans lequel des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits, un copolymère alterné dans lequel des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits ou un copolymère séquencé dans lequel des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique sont introduits. Le copolymère statistique dans lequel des groupes acide sulfonique sont introduits peut être par exemple un copolymère polyéthersulfone-dihydroxybiphényle sulfoné (voir par exemple JP-A-11-116679).

20 L'électrolyte polymère (F) peut être par exemple un polybenzimidazole contenant des groupes acide phosphorique (voir par exemple JP-A-11-503262).

25 Dans les copolymères séquencés inclus dans les électrolytes polymères (E), les séquences ayant des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique peuvent être par exemple des séquences ayant des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphonique décrites dans JP-A-2001-250567.

30 Les compositions d'électrolyte polymère selon la présente invention que l'on préfère sont celles qui comprennent l'électrolyte polymère ci-dessus contenant le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1). Habituellement, la teneur en le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique est 0,1 à 99,9 % en masse, de préférence 0,2 à 90 % en masse, de préférence encore 0,3 à 80 % en masse, de préférence encore 0,4 à 70 % en masse, et de manière tout particulièrement préférée 0,5 à 60 % en masse par rapport à l'électrolyte. Si la teneur du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) est trop basse, l'effet

d'amélioration de la résistance aux radicaux de la membrane de composition d'électrolyte polymère conféré par l'addition du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) est faible. Si elle est trop élevée, une conductivité protonique suffisante ne 5 peut pas être développée lorsqu'on l'utilise comme membrane de composition d'électrolyte polymère dans des piles à combustible.

Le procédé d'addition du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique n'est pas limité et ce peut être par exemple un procédé consistant à mélanger simplement le dérivé d'acide phosphonique 10 polymère aromatique représenté par la formule (1) à l'état solide et l'électrolyte polymère à l'état solide, un procédé consistant à dissoudre le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) dans une solution de l'électrolyte polymère et un procédé consistant à mélanger le dérivé d'acide phosphonique polymère 15 aromatique représenté par la formule (1) préalablement dissous ou dispersé dans un solvant avec une solution de l'électrolyte polymère.

Dans la préparation d'une solution d'une composition comprenant le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) et l'électrolyte polymère, il est possible 20 d'ajouter des additifs pour améliorer l'uniformité de la solution. Ces additifs peuvent être quelconques à condition qu'ils améliorent l'uniformité de la solution et qu'ils ne nuisent pas à l'objectif de la présente invention. Il peut s'agir par exemple d'acides comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique.

25 Par ailleurs, dans la préparation de la composition d'électrolyte polymère de la présente invention, il est possible d'ajouter des additifs généralement utilisés pour les polymères comme des plastifiants, des stabilisants, des agents de démolage et des antioxydants en une quantité qui ne nuit pas aux objectifs de la présente invention.

30 En outre, dans la préparation de la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention ou dans sa mise en œuvre ou son moulage pour former une membrane, il est possible d'introduire une structure réticulée intermoléculaire dans la mesure où cela ne nuit pas aux objectifs de la présente invention. Dans cette structure réticulée 35 intermoléculaire, les chaînes polymères sont liées entre elles par des liaisons chimiques, par irradiation de la composition d'électrolyte polymère

avec des sources de rayonnement comme des rayons électroniques, des radiations ou des rayons ultraviolets. Dans ce cas, il est possible éventuellement d'utiliser un agent de réticulation connu.

Lorsque la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention est utilisée pour des piles à combustible, il est préférable que la composition soit mise sous forme d'une membrane par un procédé qui n'est pas limité mais qui est de préférence un procédé de formation d'une membrane à partir d'une solution (procédé de coulée de solution).

Plus précisément, la membrane de composition d'électrolyte polymère est produite par dissolution du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) et de l'électrolyte polymère dans un solvant approprié, coulée de la solution sur une plaque de verre et retrait du solvant. Le solvant utilisé pour la formation de la membrane n'est pas limité à condition qu'il puisse dissoudre le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique et l'électrolyte polymère, et on peut utiliser de manière appropriée des solvants polaires aprotiques comme le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone et le diméthylsulfoxyde, des solvants chlorés comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le chlorobenzène et le dichlorobenzène, des alcools comme le méthanol, l'éthanol et le propanol, et des monoalkyléthers d'alkyléneglycol comme le monométhyléther d'éthyléneglycol, le monoéthyléther d'éthyléneglycol, le monométhyléther de propyléneglycol et le monoéthyléther de propyléneglycol. Ces solvants peuvent être utilisés isolément ou en combinaison. Parmi ceux-ci, on préfère le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylsulfoxyde car ce sont de très bons solvants des polymères.

Lorsque la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention est utilisée dans des piles à combustible, elle peut être utilisée sous forme d'une membrane composite polymère comprenant la composition d'électrolyte polymère et un substrat.

Ce substrat est une matrice imprégnée de la composition d'électrolyte polymère qui est utilisée principalement pour améliorer la résistance mécanique, la flexibilité et l'endurance de la composition d'électrolyte polymère. Ainsi, il est possible d'utiliser des substrats quelconques quelle que soit leur forme, à savoir des fibrilles ou des

membranes poreuses par exemple. Cependant, quand la composition d'électrolyte polymère doit être utilisée de manière satisfaisante comme diaphragme de pile à combustible de type à électrolyte polymère solide, une membrane poreuse est très efficace.

5 La membrane poreuse utilisée dans ce but est telle que son épaisseur est habituellement de 1 à 100 µm, de préférence 3 à 30 µm, de préférence encore 5 à 20 µm, que le diamètre des pores est habituellement 0,01 à 10 µm, de préférence 0,02 à 7 µm, et que la porosité est habituellement de 20 à 98 %, de préférence de 30 à 95 %. Si
10 l'épaisseur de la membrane de substrat poreuse est trop faible, les effets d'augmentation de la résistance mécanique de la membrane composite polymère ou d'amélioration de la flexibilité ou de l'endurance sont insuffisants, et des fuites de gaz peuvent se produire. Si l'épaisseur est trop grande, la résistance électrique est élevée et la membrane composite
15 polymère résultante n'est pas appropriée comme diaphragme de piles à combustible de type à polymère solide. Si le diamètre des pores est trop petit, l'imprégnation avec la composition d'électrolyte polymère est très difficile et s'il est trop grand, les effets de renforcement de la composition d'électrolyte polymère ont tendance à diminuer. Si la porosité est trop
20 basse, la résistance de la membrane composite polymère augmente et si elle est trop élevée, la résistance mécanique de la membrane composite polymère diminue, ce qui conduit à une réduction des effets de renforcement.

25 Les matériaux constituant la membrane de substrat poreuse sont de préférence des polymères aliphatiques ou des polymères fluorés pour des raisons de résistance thermique et d'effets de renforcement de la résistance mécanique.

30 Les polymères aliphatiques appropriés peuvent être par exemple des polyéthylènes, des polypropylènes ou des copolymères éthylène-propylène. Les polyéthylènes en question sont des polymères de l'éthylène ayant une structure cristalline du polyéthylène, et comprennent par exemple les copolymères de l'éthylène avec d'autres monomères et plus précisément les copolymères de l'éthylène avec des α -oléfines comme le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE). Les polypropylènes en
35 question sont des polymères du propylène ayant une structure cristalline du polypropylène, et comprennent les copolymères séquencés du

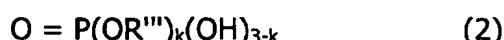
propylène utilisés généralement et les copolymères statistiques (copolymères avec l'éthylène ou le but-1-ène notamment).

- Les copolymères fluorés sont des résines thermoplastiques connues ayant au moins une liaison carbone-fluor dans la molécule.
- 5 Généralement, on utilise des polymères aliphatiques ayant une structure dans laquelle la totalité ou la majorité des atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor.

Les polymères fluorés appropriés sont par exemple le polytrifluoroéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le polychlorotrifluoroéthylène, le poly(tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène), le poly(tétrafluoroéthylène-perfluoroalkyléther) et le poly(fluorure de vinylidène).
10 Parmi ceux-ci, on préfère le polytétrafluoroéthylène et le poly(tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène) et on préfère en particulier le polytétrafluoroéthylène. Ces résines fluorées ont de préférence une masse
15 moléculaire moyenne d'au moins 100 000 pour des raisons de résistance mécanique.

Quand la membrane de composition d'électrolyte polymère ou la membrane composite polymère est utilisée dans des piles à combustible, l'épaisseur de la membrane n'est pas limitée particulièrement mais elle est de préférence de 3 à 200 µm, de préférence encore de 4 à 20 100 µm et de manière particulièrement préférable de 5 à 50 µm. Si l'épaisseur est trop faible, la résistance mécanique de la membrane a tendance à diminuer et, si elle est trop grande, la membrane a une grande résistance électrique et n'est pas appropriée comme diaphragme de piles à combustible de type à polymère solide. L'épaisseur de la membrane peut être régulée en choisissant judicieusement la concentration de la solution de la composition d'électrolyte polymère, la quantité de solution appliquée, l'épaisseur de la membrane de substrat poreuse et l'épaisseur du revêtement sur la membrane de substrat poreuse.
25

30 La composition d'électrolyte polymère selon la présente invention contient de préférence le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1) et le dérivé d'acide phosphorique représenté par la formule (2) suivante :



où R^{'''} représente un groupe alkyle de 1 à 6 atome de carbone ou un groupe aryle, k représente 0 à 2, et quand k est égal à 2, les deux substituants R^{'''} peuvent être identiques ou différents, et k est de préférence 0 ou 1, de préférence encore 0. Quand k est 1 ou 2, R^{'''} est de préférence un groupe alkyle.

Les groupes alkyle peuvent être par exemple des groupes alkyle linéaires ou ramifiés ou des groupes alkyle cycliques comme méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle et cyclohexyle. Les groupes alkyle peuvent avoir un ou plusieurs substituants comme des atomes d'halogène, des groupes amino ou des groupes hydroxyle.

Les groupes aryle peuvent être par exemple des groupes phényle, phényle alkyl-substitués comme tolyle, éthylphényle et isopropylphényle, des groupes phényle halogéno-substitués comme bromophényle et chlorophényle, des groupes naphtyle, anthryle, phénanthrile ou nitrophényle.

Les dérivés d'acide phosphorique dans lesquels R^{'''} est un groupe alkyle et k est 1 sont par exemple le phosphate de monométhyle, le phosphate de monoéthyle, le phosphate de mono-n-propyle, le phosphate de monoisopropyle, le phosphate de mono-n-butyle, le phosphate de monoisobutyle, le phosphate de mono-sec-butyle, le phosphate de mono-tert-butyle, le phosphate de mono-n-pentyle, le phosphate de mono-(1-méthylbutyle), le phosphate de mono-(2-méthylbutyle), le phosphate de mono-(3-méthylbutyle), le phosphate de mono-(1,1-diméthylpropyle), le phosphate de mono-(2,2-diméthylpropyle), le phosphate de mono-(1,2-diméthylpropyle), le phosphate de mono-n-hexyle, le phosphate de mono-(2-méthylpentyle) et le phosphate de mono-(3-méthylpentyle).

Les dérivés d'acide phosphorique dans lesquels R^{'''} est un groupe alkyle et k est 2 sont par exemple le phosphate de diméthyle, le phosphate de diéthyle, le phosphate de di-n-propyle, le phosphate de diisopropyle, le phosphate de di-n-butyle, le phosphate de diisobutyle, le phosphate de di-sec-butyle, le phosphate de di-tert-butyle, le phosphate de di-n-pentyle, le phosphate de di-(1-méthylbutyle), le phosphate de di-(2-méthylbutyle), le phosphate de di-(3-méthylbutyle), le phosphate de di-(1,1-diméthylpropyle), le phosphate de di-(2,2-diméthylpropyle), le

phosphate de di-(1,2-diméthylpropyle), le phosphate de di-n-hexyle, le phosphate de di-(2-méthylpentyle) et le phosphate de di-(3-méthylpentyle).

Lorsque k est 1 ou 2, on préfère le phosphate de monométhyle,
5 le phosphate de monoéthyle, le phosphate de mono-n-propyle, le phosphate de monoisopropyle, le phosphate de diméthyle, le phosphate de diéthyle, le phosphate de di-n-propyle, le phosphate de diisopropyle et leurs mélanges, on préfère encore le phosphate de monoéthyle, le phosphate de mono-n-propyle, le phosphate de monoisopropyle, le
10 phosphate de diéthyle, le phosphate de di-n-propyle, le phosphate de diisopropyle et leurs mélanges et on préfère en particulier le phosphate de monoisopropyle, le phosphate de diisopropyle et leurs mélanges, pour des raisons de conductivité protonique.

Le dérivé d'acide phosphorique dans lequel R¹¹¹ est un groupe aryle et k est 1 peut être par exemple le phosphate de monophényle, le phosphate de monotolyle, le phosphate de monoéthylphényle, le phosphate de monoisopropylphényle, le phosphate de mononaphthyle, le phosphate de monoanthryle, le phosphate de monophénanthryle, le phosphate de mononitrophényle, le phosphate de monochlorophényle et
20 le phosphate de monobromophényle.

Le dérivé d'acide phosphorique dans lequel R¹¹¹ est un groupe aryle et k est 2 peut être par exemple le phosphate de diphenyle, le phosphate de ditolyle, le phosphate de di-(éthylphényle), le phosphate de di-(isopropylphényle), le phosphate de dinaphthyle, le phosphate de di-anthrile, le phosphate de dipheanthryle, le phosphate de di-nitrophényle, le phosphate de dichlorophényle et le phosphate de di-bromophényle.

Quand k est 0, la formule (2) représente l'acide orthophosphorique.

30 Le dérivé d'acide phosphorique (2) mentionné ci-dessus est généralement utilisé en une quantité de 0,1 à 10 équivalents par rapport au nombre d'atomes de phosphore du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique (1), et on préfère utiliser le dérivé d'acide phosphorique (2) en une quantité de 2 équivalents ou plus car, dans ce
35 cas, on obtient une conductivité protonique importante et stable. On préfère encore 2 à 5 équivalents.

Quand la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention est utilisée dans des piles à combustible, elle est généralement utilisée sous forme d'une membrane. Comme procédé pour obtenir la membrane par incorporation du dérivé d'acide phosphorique dans le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique, on dispose (1) d'un procédé consistant à ajouter le dérivé d'acide phosphorique à une solution du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique, à couler la solution et à évaporer le solvant, (2) d'un procédé consistant à couler une solution du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique qui ne contient pas le dérivé d'acide phosphorique et d'immersion du film d'électrolyte polymère résultant dans une solution du dérivé d'acide phosphorique. On préfère le procédé (2) du fait de sa simplicité.

Selon le procédé (1), il est possible de produire un film comprenant le dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique contenant le dérivé d'acide phosphorique en ajoutant le dérivé d'acide phosphorique à une solution du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique, en coulant la solution sur une plaque de verre pour former un film puis en retirant le solvant. L'épaisseur du film n'est pas limitée particulièrement mais elle est de préférence de 10 à 200 µm. De préférence, l'épaisseur est supérieure à 10 µm pour obtenir une résistance mécanique suffisante pour résister à une utilisation pratique, et elle est de préférence inférieure à 200 µm pour réduire la résistance de la membrane, c'est-à-dire pour améliorer les performances de production d'électricité. Il est possible de réguler l'épaisseur par le biais de la concentration de la solution ou de l'épaisseur du revêtement sur la base.

Les solvants de la solution du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique ne sont pas limités particulièrement, à condition qu'ils puissent dissoudre le dérivé d'acide phosphonique polymère et qu'ils puissent être éliminés ultérieurement. On peut mentionner par exemple des solvants polaires aprotiques comme le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone et le diméthylsulfoxyde, des solvants chlorés comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le chlorobenzène et le dichlorobenzène, des alcools comme le méthanol, l'éthanol et le propanol, des monoalkyléthers d'alkyléneglycol comme le monométhyléther d'éthyléneglycol, le monoéthyléther d'éthyléneglycol, le monométhyléther de propyléneglycol

et le monoéthyléther de propylèneglycol, et l'eau. Ceux-ci peuvent être utilisés seuls ou bien, si nécessaire, dans des combinaisons de deux ou plusieurs d'entre eux.

La concentration de la solution de dérivé d'acide phosphonique 5 polymère aromatique avant l'addition du dérivé d'acide phosphorique peut varier en fonction du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique, du solvant et du dérivé d'acide phosphorique, mais elle est habituellement de 2 à 50 parties en masse, de préférence de 5 à 30 parties en masse pour 100 parties en masse de solvant.

Si la concentration est trop faible, la viscosité de la solution est trop faible et il devient délicat de réguler l'épaisseur et si elle est trop élevée, la viscosité est trop grande et la préparation d'une membrane uniforme a tendance à devenir délicate.

Les solvants pour les dérivés d'acide phosphorique dans le 15 procédé (2) ne sont pas limités particulièrement à condition qu'ils ne dissolvent pas les dérivés d'acide phosphonique polymères aromatiques, qu'ils puissent dissoudre les dérivés d'acide phosphorique et qu'ils puissent être éliminés ultérieurement, et, parmi eux, on préfère les solvants volatils comme le méthanol, l'éthanol, le n-hexane, le tétrahydrofurane et l'eau 20 car ils peuvent être éliminés aisément. Dans le procédé (2), la quantité de dérivé d'acide phosphorique introduite dans la membrane peut être régulée en modifiant la concentration de la solution de dérivé d'acide phosphorique, la température de la solution, la durée d'immersion dans la solution de dérivé d'acide phosphorique ou le type de solvant utilisé.

Habituellement, la concentration de la solution de dérivé d'acide phosphorique est de 5 à 100 % en masse, et de préférence de 20 à 30 100 % en masse pour garantir l'introduction qui contribue à améliorer la conductivité protonique.

La température d'immersion est de préférence de 0 à 100°C, de 30 préférence encore de 20 à 40°C pour inhiber l'évaporation du solvant pendant le traitement d'immersion.

Si nécessaire, la membrane de composition d'électrolyte polymère selon la présente invention peut être mise sous forme d'une membrane composite avec une membrane de substrat poreuse pour des 35 raisons de résistance mécanique de la membrane. Les membranes de substrat poreuses utilisées ne sont pas limitées particulièrement mais

celles qui sont constituées par du polyéthylène, du polypropylène ou du polytétrafluoroéthylène et qui ont une porosité de 30 % ou plus et une épaisseur de 100 µm ou moins sont appropriées. De plus, il est possible d'ajouter différents additifs connus comme des antioxydants à condition qu'ils ne nuisent pas aux objectifs de la présente invention.

La pile à combustible selon la présente invention utilise la membrane obtenue au moyen de la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention et peut être produite par fixation d'un catalyseur et d'une substance électroconductrice jouant le rôle de collecteur de courant de part et d'autre de la membrane.

Les catalyseurs utilisés ne sont pas limités particulièrement, à condition qu'ils puissent activer la réaction redox avec l'hydrogène ou l'oxygène, et il est possible d'utiliser des catalyseurs connus parmi lesquels on préfère les fines particules de platine, de préférence supportées sur du carbone particulaire ou fibreux comme le carbone activé ou le graphite.

Il est possible d'utiliser des matériaux connus comme matériaux électroconducteurs jouant le rôle de collecteurs de courant, et on préfère une étoffe tissée en carbone poreux et un papier au carbone car ils permettent un transport efficace du gaz brut jusqu'au catalyseur.

Comme procédé pour fixer de fines particules de platine ou du carbone portant de fines particules de platine à l'étoffe tissée de carbone poreux ou au papier au carbone et comme procédé pour les fixer au film de composition d'électrolyte polymère, il est possible d'employer des procédés connus tels que ceux qui sont décrits par exemple dans J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples non limitatifs suivants dans lesquels les caractéristiques ont été évaluées de la manière indiquée ci-dessous.

Evaluation de la résistance aux radicaux

On a plongé une membrane polymère dans une solution aqueuse contenant 3 % de peroxyde d'hydrogène aqueux et 0,25 ppm de chlorure ferreux à 90°C, et au bout de 20 min, on a déterminé le changement de masse de la membrane par pesée pour évaluer la résistance à l'oxydation en calculant le taux de conservation de la masse

(%) = (masse de la membrane après immersion pendant 20 min)/(masse de la membrane avant immersion) x 100 (%).

Mesure de la conductivité protonique

5 On a mesuré la conductivité protonique dans les exemples 8 et 9 et l'exemple comparatif 6 en appliquant le procédé d'impédance en courant alternatif au moyen de l'analyseur d'impédance/gain-phase à haute performance modèle SI1260 fabriqué par la société Solartoron Co., Ltd. et du potentiostat modèle 1287 (interface électrochimique) fabriqué 10 par la société Solartoron Co., Ltd. à 80°C et 90 % d'humidité relative dans un thermo-hygrostat. Les unités sont des S/cm.

Dans les exemples 10 à 13, on a mesuré la conductivité protonique par le procédé et les appareils ci-dessus à 120°C dans un hygrostat sans apport d'humidité.

15

Evaluation des caractéristiques de la pile à combustible

Sur les deux surfaces d'une membrane polymère, on a fixé un catalyseur au platine supporté sur du carbone fibreux et une étoffe tissée de carbone poreux à titre de collecteur de courant, et on a amené du gaz 20 oxygène humidifié à circuler au niveau d'une surface de l'unité ainsi obtenue et du gaz hydrogène humidifié à circuler au niveau de l'autre surface pour mesurer les caractéristiques de production d'électricité de cette unité.

25 Exemple de préparation 1

Electrolyte polymère (E1)

On a préparé un copolymère séquencé sulfoné selon l'exemple 1 du document JP-A-2001-250567 (US 2001-041 279).

On a agité du chlorure cuivreux anhydre et du 2-méthylbenzimidazole dans le toluène pendant 15 min à la température ambiante et à l'atmosphère. On a ajouté du 2-phénolphénol, du 4,4'-dihydroxybiphényle et du toluène, puis on a agité à 50°C sous une atmosphère d'oxygène, après quoi on a versé le produit dans du méthanol contenant de l'acide chlorhydrique pour précipiter un polymère que l'on a filtré et séché pour obtenir du poly(oxyde de 2-phénolphénylène). Puis, on a introduit de la polyéthersulfone à terminaisons hydroxyle SUMIKA EXCEL 35

PES5003P (produite par Sumitomo Chemical Co., Ltd.), le poly(oxyde de 2-phénylphénylène) préparé ci-dessus, du carbonate de potassium, du N,N-diméthylacétamide (appelé dans la suite DMAc) et du toluène dans un ballon équipé d'un appareil de distillation azéotropique et on a agité en chauffant pour réaliser une déshydratation avec formation d'un azéotrope de toluène et d'eau, on a chassé le toluène par distillation puis on a ajouté de la 4,4'-difluorobenzophénone et on a agité en chauffant à 160°C. On a ajouté le mélange réactionnel goutte à goutte à une grande quantité de méthanol acidifié avec de l'acide chlorhydrique, et on a recueilli le précipité résultant par filtration puis on l'a séché pour obtenir un copolymère séquencé. On a sulfoné ce copolymère séquencé en l'agitant dans de l'acide sulfurique à 98 % à la température ambiante pour le dissoudre puis en l'ajoutant goutte à goutte à de l'eau glacée pour précipiter le copolymère que l'on a recueilli par filtration, lavé et séché. pour obtenir un copolymère séquencé sulfoné. Ce polymère avait une conductivité protonique de 1×10^{-1} S/cm et est appelé dans la suite (E1).

Exemple de préparation 2

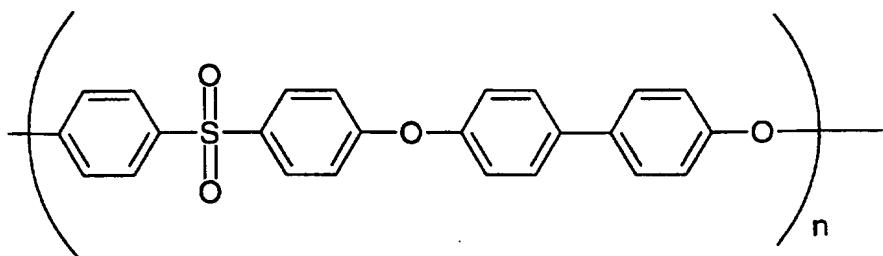
Electrolyte polymère (E2)

On a préparé un copolymère de polyéthersulfone sulfoné selon le procédé décrit dans l'exemple 3 du document JP-A-10-21943 (brevet US n° 5 985 477).

On a soumis de la 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone, du 4,4'-dihydroxybiphényle et de la 4,4'-dichlorodiphénylsulfone dans un rapport molaire de 7:3:10 à une polycondensation avec la diphénylsulfone comme solvant, à une température de 200 à 290°C en présence de carbonate de potassium. On a sulfoné le polymère résultant avec de l'acide sulfurique concentré pour obtenir un copolymère statistique ayant un groupe acide sulfonique introduit dans l'unité biphényle. Ce polymère avait une conductivité protonique de 1×10^{-2} S/cm et est appelé (E2) dans la suite.

Exemple de préparation 3

Dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) (P1)



Dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, on a introduit 15,0 g d'un copolymère alterné (masse moléculaire : Mn = $3,0 \times 10^4$, Mp = $6,8 \times 10^4$, fabriqué par la société Aldrich Chem. Co, Ltd.) ayant la structure indiquée ci-dessus (contenant 37,5 mmol d'unités dérivées du 4,4'-biphénol), 35,0 g (197 mmol) de N-bromosuccinimide et 202 g de chlorure de méthylène. On a agité le mélange sous une atmosphère d'azote. En refroidissant dans la glace, on a ajouté goutte à goutte 99,6 g d'acide sulfurique concentré à cette suspension en 75 min, de sorte qu'un produit analogue au varech a commencé à précipiter. Après la fin de l'addition, on a agité le mélange réactionnel pendant 1,5 h en le refroidissant dans la glace, on l'a versé dans de l'eau glacée et on a agité après avoir ajouté une petite quantité de sulfite de sodium. On a concentré le mélange à l'évaporateur rotatif sous pression réduite et on a filtré la suspension aqueuse obtenue. On a lavé plusieurs fois le gâteau de filtration à l'eau en le neutralisant puis on l'a séché sous pression réduite. L'analyse élémentaire du polymère obtenu a révélé que chaque unité dérivée du 4,4'-biphénol était substituée par environ 2,1 atomes de Br.

Analyse élémentaire trouvée :

C, 46,7 % ; H, 2,6 % ; S, 5,4 % ; Br, 29,1 %

Calculée pour la substitution par 2,1 atomes de Br :

C, 50,9 % ; H, 2,5 % ; S, 5,6 % ; Br, 29,6 %

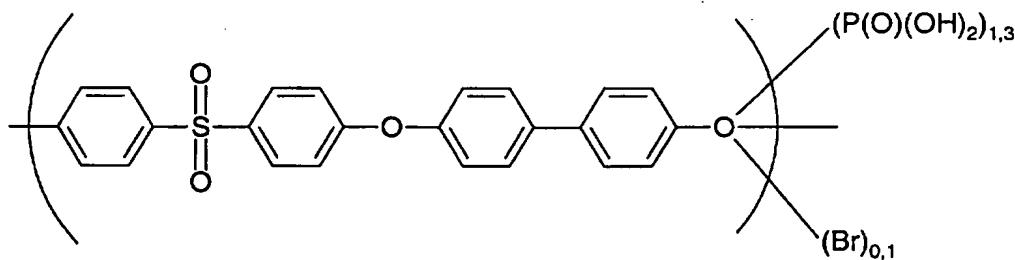
Dans 183 g de N,N-diméthylformamide, on a dissous 7,0 g de polymère bromé obtenu ci-dessus (teneur en groupes bromo : 26,0 mmol). A ceci, on a ajouté 5,11 g (39,4 mmol) de chlorure de nickel (II) et on a agité le mélange sous une atmosphère d'azote. On a chauffé le mélange puis on a ajouté goutte à goutte 7,71 g (46,4 mmol) de phosphite de triéthyle à une température du bain d'huile de 130°C en 10 min. On a augmenté la température jusqu'à la température de reflux

en 20 min et, au bout de 1,5 h, on a ajouté goutte à goutte encore 2,66 g (16,0 mmol) de phosphite de triéthyle. Après avoir agité pendant 2 h encore à reflux, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée et on a filtré. On a lavé le gâteau de filtration avec de l'acide chlorhydrique dilué, de l'eau, une solution aqueuse diluée d'hydrogénocarbonate de sodium pour la neutralisation et enfin avec de l'eau. En séchant sous pression réduite, on a obtenu 5,63 g de diéthylester d'acide phosphonique polymère.

5 A 200 ml de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 21 %, on a ajouté 10,2 g de diéthylester d'acide phosphonique polymère et on a agité le mélange pendant 8 h en chauffant à reflux sous une atmosphère d'azote.

10 On a laissé la suspension refroidir, on l'a filtrée, lavée à l'eau et séchée sous vide. On a dissous le produit brut obtenu dans le N,N-diméthylformamide et on a ajouté un grand excès d'acide chlorhydrique à 5 % à la solution obtenue pour provoquer une reprécipitation. On a filtré, on a lavé plusieurs fois à l'eau le gâteau de filtration et on l'a séché sous pression réduite pour obtenir 9,1 g d'un polymère.

15 L'analyse de ce polymère a révélé qu'il avait une structure unitaire (une unité dérivée du 4,4'-biphénol a été substituée par environ 0,1 atome de Br et environ 1,3 groupe acide phosphonique) représentée par la structure suivante :



25

On a calculé qu'il y avait 2,55 mmol de P par gramme de polymère et que la capacité d'échange d'ions était 5,1 meq/g. Dans la suite, ce polymère est appelé (P1).

Analyse élémentaire :

30 P : trouvé, 7,6 % (calculé, 7,9 %)

Br : trouvé, 1,3 % (calculé, 1,6 %)

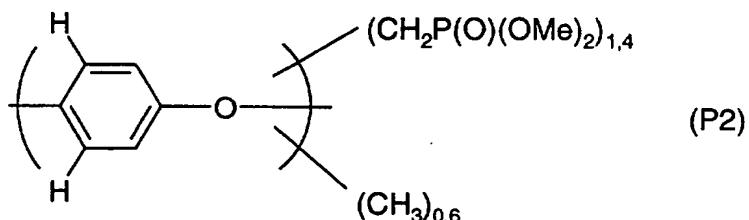
RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d₆) :

7,0 – 8,2 ppm (hydrogène aromatique).

5 Exemple de préparation 4

Composé polymère phosphoré comprenant un composé polymère aromatique auquel un groupe dérivé de l'acide phosphonique est lié par un groupe méthylène (P2)

On a obtenu un composé polymère phosphoré représenté par la 10 formule (P2) suivante selon un procédé connu (J. Appl. Polym. Sci., 1974, vol. 18, 1969).



15 RMN de ^1H (300 MHZ, CDCl₃)

2,1 ppm rapport d'aires 1,8 (Ar-CH₃), 0,6 x 3)

3,0 ppm rapport d'aires 2,8 (-CH₂-P, 1,4 x 2)

3,6 ppm rapport d'aires 8,4 (-OCH₃, 1,4 x 6)

6,7-7,1 ppm rapport d'aires 2,0 (Ar-H)

20

Exemples 1-4

Production d'une membrane polymère comprenant l'électrolyte polymère (E1) et le polymère (P1)

On a dissous E1 dans le N,N-diméthylacétamide (DMAc) pour 25 préparer une solution A ayant une concentration de E1 de 15 % en masse. On a mélangé la solution A, P1, le DMAc et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 mol/L en les quantités indiquées dans le tableau 1 suivant et on a appliqué et étalé le mélange sur une plaque de verre. On a retiré le solvant par séchage à la pression normale pour 30 obtenir la membrane de composition d'électrolyte polymère souhaitée qui avait un aspect uniforme. Les résultats de l'évaluation de la résistance aux radicaux sont montrés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	Solution A	P1	DMAc	Solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 mol/L
Exemple 1	3000 mg	50 mg	950 mg	100 mg
Exemple 2	2333 mg	150 mg	1517 mg	100 mg
Exemple 3	1000 mg	150 mg	2850 mg	100 mg
Exemple 4	1000 mg	350 mg	2650 mg	100 mg

Exemple comparatif 1

- 5 Production d'une membrane polymère comprenant seulement l'électrolyte polymère (E1)

On a appliqué et étalé la solution A sur une plaque de verre et on a retiré le solvant par séchage à la pression normale pour obtenir la membrane polymère souhaitée. On a évalué la résistance aux radicaux et 10 on a obtenu les résultats indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

Exemple comparatif 2

Production d'une membrane polymère comprenant l'électrolyte polymère (E1) et le polymère (P2)

- 15 On a obtenu la membrane de composition d'électrolyte polymère souhaitée de la même manière que dans l'exemple 3 à ceci près que l'on a utilisé P2 à la place de P1. On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 2 ci-dessous.

20

Tableau 2

Exemple	Electrolyte polymère	Additif	Taux de rétention de la masse
Exemple 1	E1	P1	98 %
Exemple 2	E1	P1	98 %
Exemple 3	E1	P1	98 %
Exemple 4	E1	P1	99 %
Exemple comparatif 1	E1	-	83 %

Exemple comparatif 2	E1	P2	87 %
----------------------	----	----	------

Exemple 5

Production d'une membrane polymère comprenant l'électrolyte polymère (E2) et le polymère (P1)

5 On a obtenu la membrane de composition d'électrolyte polymère souhaitée de la même manière que dans l'exemple 2 à ceci près que l'on a utilisé E2 comme électrolyte polymère. On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

10 **Exemple comparatif 3**
Production d'une membrane polymère comprenant seulement l'électrolyte polymère (E2).

15 On a dissous (E2) dans DMAc pour préparer une solution B ayant une concentration de (E2) de 15 % en masse. On a appliqué et étalé la solution B sur une plaque de verre. On a retiré le solvant par séchage à la pression normale pour obtenir la membrane de composition d'électrolyte polymère souhaitée. On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 3 ci-dessous.

20 **Exemple 6**
Production d'une membrane composite polymère au moyen d'une composition d'électrolyte polymère comprenant l'électrolyte polymère (E1) et le polymère (P1) et d'une membrane de substrat poreuse en polytétrafluoroéthylène

25 On a utilisé comme membrane poreuse une membrane de substrat poreuse en polytétrafluoroéthylène (épaisseur 15 µm, porosité 90 %, diamètre des pores 3,0 µm) que l'on a fixée sur une plaque de verre. Sur la membrane poreuse, on a appliqué et étalé de manière uniforme une solution comprenant la solution A utilisée dans l'exemple 1, P1, DMAc et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 mol/L. Cette solution a pénétré dans la membrane poreuse en Téflon (marque déposée du produit fabriqué par la société Du Pont de Nemours, E.I. & Co.) et a atteint la plaque de verre de l'autre côté, de sorte que la membrane

poreuse en Téflon opaque apparaissait transparente. On l'a séchée à la pression normale pour obtenir la membrane polymère voulue. On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 3 ci-dessous.

5

Exemple comparatif 4

Production d'une membrane composite polymère au moyen de l'électrolyte polymère (E1) et d'une membrane de substrat poreuse en polytétrafluoroéthylène

10

On a obtenu une membrane polymère de la même manière que dans l'exemple 6 à ceci près que l'on n'a pas utilisé le polymère (P1). On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 3 ci-dessous.

15

Exemple 7

Production d'une membrane composite polymère au moyen d'une composition d'électrolyte polymère comprenant l'électrolyte polymère (E1) et le polymère (P1) et d'une membrane de substrat poreuse en polyéthylène

20

On a obtenu une membrane polymère de la même manière que dans l'exemple 6, à ceci près que l'on a utilisé comme membrane poreuse une membrane de substrat poreuse en polyéthylène (épaisseur 9 µm, porosité 36 %, diamètre des pores 0,04 µm). On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 3 ci-dessous.

25

Exemple comparatif 5

Production d'une membrane composite polymère comprenant l'électrolyte polymère (E1) et une membrane de substrat poreuse en polyéthylène

30

On a obtenu une membrane polymère de la même manière que dans l'exemple 7, à ceci près que l'on n'a pas utilisé le polymère (P1). On a évalué la résistance aux radicaux et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 3 ci-dessous.

35

Tableau 3

Exemple	Electrolyte polymère	Dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique	Substrat	Taux de rétention de la masse (%)
Exemple 5	E2	P1	-	~ 100
Exemple comparatif 3	E2	-	-	90
Exemple 6	E1	P1	Polytétrafluoro-éthylène	99
Exemple comparatif 4	E1	-	Polytétrafluoro-éthylène	88
Exemple 7	E1	P1	Polyéthylène	99
Exemple comparatif 5	E1	-	Polyéthylène	93

Exemples 8 et 9 et exemple comparatif 6

5 On a mesuré la conductivité protonique et on a évalué les caractéristiques d'une pile à combustible (en répétant les opérations de mise en marche et d'arrêt pendant une semaine) sur les membranes polymères produites dans l'exemple 1, l'exemple 6 et l'exemple comparatif 1 et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 4 ci-dessous.

10

Tableau 4

Exemple	Membrane polymère	Conductivité protonique (S/cm)	Evaluation des caractéristiques de pile à combustible
Exemple 8	Exemple 1	9×10^{-2}	On n'a pas observé de détérioration des caractéristiques de pile à combustible et de fuite de gaz
Exemple 9	Exemple 6	8×10^{-2}	On n'a pas observé de détérioration des caractéristiques de pile à

			combustible et de fuite de gaz
Exemple comparatif 6	Exemple comparatif 1	9×10^{-2}	On a observé une détérioration des caractéristiques de pile à combustible et une fuite de gaz

Exemples 10-13

Production d'une membrane de composition d'électrolyte polymère comprenant le polymère (P1) et un dérivé de l'acide phosphorique

5 Comme dérivé de l'acide phosphorique, on a utilisé de l'acide phosphorique concentré du commerce (>85 % en masse, acide orthophosphorique fabriqué par la société Wako Junyaku Co., Ltd.). On a mélangé P1, l'acide phosphorique concentré et le DMAc en les quantités indiquées dans le tableau 5 suivant, et on a appliqué et étalé le mélange sur une plaque de verre. On a retiré le solvant par séchage à la pression normale pour obtenir la membrane polymère voulue qui présentait partout un aspect uniforme. On a évalué les variations de conductivité protonique et on a obtenu les résultats montrés dans le tableau 6 ci-dessous.

10

15 Tableau 5

Exemple	P1	Acide phosphorique concentré	DMAc	Quantité d'équivalents d'acide orthophosphorique ajouté par rapport aux atomes P de P1
Exemple 10	200 mg	167 mg	3,8 g	2,8
Exemple 11	200 mg	298 mg	3,8 g	5,1
Exemple 12	200 mg	24 mg	3,8 g	0,4
Exemple 13	200 mg	55 mg	3,8 g	0,9

Tableau 6

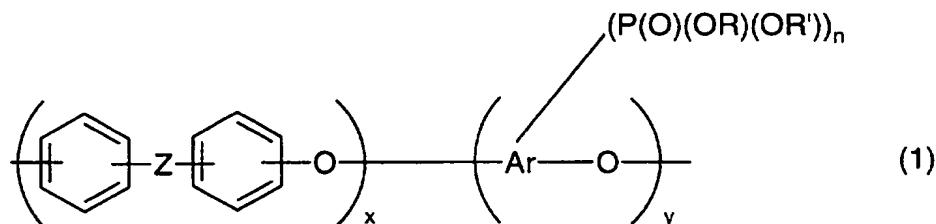
Temps écoulé (min)	Conductivité protonique à 120°C sans humidification (S/cm)			
	Exemple 12	Exemple 13	Exemple 10	Exemple 11

30	$2,0 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
60	$1,6 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
125	$9,5 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
180	$7,1 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$

La composition d'électrolyte polymère selon la présente invention, qui comprend un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique dans lequel un groupe acide phosphonique est lié directement au cycle aromatique et un électrolyte polymère, présente une excellente résistance aux radicaux et une excellente conductivité protonique. La composition d'électrolyte polymère selon la présente invention, qui comprend un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique dans lequel un groupe acide phosphonique est lié directement au cycle aromatique et un dérivé d'acide phosphorique, présente une conductivité protonique même à une température de 100°C ou plus. Par ailleurs, la composition d'électrolyte polymère qui contient le dérivé d'acide phosphorique en une quantité de 2 équivalents ou plus par rapport au nombre d'atomes de phosphore du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique présente une conductivité protonique excellente et stable. En outre, il est possible d'obtenir des piles à combustible ayant une excellente endurance en utilisant comme diaphragme la membrane polymère obtenue à partir de la composition d'électrolyte polymère selon la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Composition d'électrolyte polymère caractérisée en ce qu'elle contient un dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique représenté par la formule (1) :



où -Z- représente -SO_2^- ou -CO- , x et y représentent chacun 0,01 à 0,99 à condition que la somme de x et y soit 1, -Ar- représente un groupe aromatique divalent de 4 à 18 atomes de carbone qui peut contenir un hétéroatome et un ou plusieurs substituants, n représente le nombre moyen de substituants par unité structurale d'entités polymères contenant le groupe aromatique et est un nombre positif de 8 ou moins, et R et R' représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et au moins une substance choisie dans le groupe consistant en un dérivé de l'acide phosphorique et un électrolyte polymère.

2. Composition d'électrolyte polymère selon la revendication 1 caractérisée en ce que -Ar- est un groupe phénylene qui peut être substitué ou un groupe biphenylenediyle qui peut être substitué.

3. Composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que, parmi R et R', l'un au moins est un atome d'hydrogène.

4. Composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'électrolyte polymère a une conductivité protonique d'au moins $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

5. Composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le dérivé d'acide phosphorique est représenté par la formule (2) suivante :

où R^{III} représente un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle, k représente 0 à 2 et quand k est 2, les deux groupes R^{III} peuvent être identiques ou différents.

- 5 6. Composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient le dérivé d'acide phosphorique en une quantité d'au moins 2 équivalents par rapport au nombre d'atomes de phosphore du dérivé d'acide phosphonique polymère aromatique.
- 10 7. Composition d'électrolyte polymère selon la revendication 5 caractérisée en ce que k est 0.
 8. Membrane de composition d'électrolyte polymère caractérisée en ce qu'elle est préparée au moyen de la composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 15 9. Membrane de composition d'électrolyte polymère selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'elle est obtenue par coulée d'une solution de la composition d'électrolyte polymère et évaporation du solvant.
- 20 10. Membrane composite polymère caractérisée en ce qu'elle comprend la composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et un substrat.
 11. Membrane composite polymère selon la revendication 10 caractérisée en ce que le substrat est une membrane de substrat poreuse comprenant un polymère aliphatique ou un polymère fluoré.
- 25 12. Pile à combustible caractérisée en ce qu'elle est préparée au moyen de la composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, de la membrane de composition d'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications 8 et 9 ou de la membrane composite polymère selon l'une quelconque des revendications 10 et 11.